I.

EINE NEUE DARSTELLUNGSWEISE DER FLUORIDE ORGANISCHER SÄUREN

II.

ÜBER EINIGE DERIVATE DES 2-PHENYLPURINS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Anna Krahmer

aus Schmolsin.

Tag der Promotion: 30. Januar 1918.

Berlin.
Buchdruckerei Arthur Scholem, Berlin SW 19,
Beuthstraße 6.

Referenten:

Prof. E. Fischer

Prof. S. Gabriel

I.

Eine neue Darstellungsweise der Fluoride organischer Säuren.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544328_0097

Einleitung.

Das zuerst bekannt gewordene Fluorid einer organischen Säure ist das Benzoylfluorid. Seine Darstellung gelang Borodine[1]) im Jahre 1863 im Universitätslaboratorium zu Pisa, indem er Benzoylchlorid mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium destillierte. Er erhielt das Säurefluorid als farblose, ölige, bei 161,5° siedende Flüssigkeit, die vielfache Analogie mit Benzoylchlorid zeigte und in vollkommen reinem Zustand Glas nicht angriff; für die Rohdarstellung und Reinigung wurden allerdings Platingefäße angewandt.

Guénéz[2]) gab dann 1891 eine andere Methode zur Darstellung des Benzoylfluorids bekannt, nämlich Erwärmen von Benzoylchlorid mit überschüssigem Fluorsilber auf 190°.

Als nächstes der charakterisierten Fluoride folgte dann das Acetylfluorid, dessen Darstellungsweise und Eigenschaften Meslans[3]) 1894 veröffentlichte. Auch er ging vom Chlorid der Säure aus und setzte dieses bei verschieden hohen Temperaturen mit Fluoriden, wie Fluorsilber, Fluorzink, Fluorarsen und Fluorantimon um. Das zunächst als Gas resultierende Acetylfluorid zeigte den Siedepunkt 20,5° und reagierte mit Wasser, Alkohol und Alkalien langsamer als das entsprechende Chlorid[4]).

In den nächsten Jahren stellten dann Meslans und Girardet[5]) durch Verallgemeinerung der Methode noch weitere Fluoride dar: das Propionylfluorid aus dem Säurechlorid und

[1]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 126, S. 60; Comptes Rendues Bd. 15, S. 553.

[2]) Bulletin de la Société Chimique (3), Bd. 5, S. 887.

[3]) Annales de Chimie (7), Bd. 1, S. 415; Bulletin de la Société Chimique Bd. 7, S. 457 u. 459; Comptes Rendues Bd. 114, S. 1020—1023.

[4]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. Bd. 25, 3, S. 503 und Comptes Rendues Bd. 114, S. 1069—1070.

[5]) Bulletin de la Société Chimique (3), Bd. 15, S. 877; Comptes Rendues Bd. 122, S. 239.

Zinkfluorid[6]), und auf dieselbe Weise das Benzoyl-[7]), das n-Butyryl-[7]) und das i-Valerylfluorid[7]). Die beiden letzten sind recht beständige Flüssigkeiten, die bei 65°, bzw. 82° sieden.

Nicht vom Chlorid, sondern vom Anhydrid der Säuren ging Colson[8]) bei der Darstellung des Acetyl- und Propionylfluorids aus, indem er auf jenes sorgfältig getrockneten Fluorwasserstoff einwirken ließ. Da aber die Schwierigkeit, wasserfreien Fluorwasserstoff zu erhalten, recht groß ist, ging auch er zur Anwendung eines Salzes der Fluorwasserstoffsäure über und änderte sein Verfahren dahin ab, daß er saures Natriumfluorid mit einer Mischung des entsprechenden Säureanhydrids und gewöhnlicher Schwefelsäure destillierte.

Bei sämtlichen aufgeführten Darstellungsweisen liegt eine Schwierigkeit in der Trennung der angewandten Chloride und der entstandenen Fluoride, deren Siedepunkte nicht sehr weit auseinanderliegen.

Während man bei der Darstellung von Säurechloriden gewöhnlich so verfährt, daß man die wasserfreie Säure bzw. ein Salz derselben mit Phosphorchlorür oder -chlorid oder anderen Metalloidchloriden behandelt, sind außer den von Meslans[9]) benutzten Fluoriden des Arsens und des Antimons, die ebenso bequem darzustellen und zu handhaben sind wie die Metallsalze der Fluorwasserstoffsäure, Fluorverbindungen von Metalloiden zur Einführung des Fluors in das Molekül einer Säure nicht benutzt worden. Eine derartige für die Fluorierung geeignete Metalloidverbindung schien sich nun in der Fluorsulfonsäure $HFSO_3$ zu bieten. Diese Säure ist verhältnismäßig leicht darzustellen und auch, namentlich in ihren Salzen, recht beständig, und ihr Siedepunkt liegt so hoch, daß im allgemeinen das entstandene Fluorid gut davon zu trennen sein mußte.

Die Möglichkeit, aus Fluorsulfonaten und Salzen organischer Säuren Fluoride dieser Säuren zu gewinnen, schien um so größer, als sich nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[10]) Säurechloride glatt aus

---

[6]) Bulletin de la Société Chimique (3), Bd. 15, S. 877; Comptes Rendues Bd. 122, S. 239.

[7]) Bulletin de la Société Chimique (3), Bd. 15, S. 757.

[8]) Bulletin de la Société Chimique (3), Bd. 17, S. 59; Annales de Chimie (7), Bd. 17, S. 255.

[9]) Annales de Chimie (7), Bd. 1, S. 415; Comptes Rendues Bd. 114, S. 1020—1023.

[10]) 146 690, Kl. 12, 1. Okt. 1902. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.

Salzen der betreffenden Karbonsäuren durch Behandeln mit Salzen der Chlorsulfonsäure darstellen lassen.

Die Fluorsulfonsäure $HFSO_3$ wurde zuerst von Thorpe und Kirman[11]) durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in Schwefelsäureanhydrid erhalten. Sie gewannen dadurch die Säure als farblose Flüssigkeit, die mit Wasser heftig reagierte. Wie W. Traube[12]) zeigte, wird hierbei nur ein Teil der Säure zersetzt, während ein anderer Teil in der wässerigen Lösung noch längere Zeit fortbesteht. Noch viel beständiger als die freie Säure erwiesen sich die Alkalisalze der Fluorsulfonsäure. Zur Darstellung derselben sind einige bequeme Methoden von W. Traube angegeben worden.

Auf Veranlassung von Herrn Professor W. Traube habe ich nun versucht, mit Hilfe dieser verhältnismäßig bequem erreichbaren Fluorverbindungen in einigen organischen Säuren die Hydroxylgruppe gegen Fluor auszutauschen.

---

[11]) Zeitschrift für anal. Chemie Bd. 3, S. 63 (1893).

[12]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 46, 3, S. 2525.

Bei der Darstellung der Fluoride der organischen Säuren bin ich zunächst von den Natriumsalzen der entsprechenden Säuren ausgegangen. Dieselben wurden nach sorgfältigster Trocknung, in verschiedenen Verhältnissen mit dem ebenfalls peinlich getrockneten Kaliumfluorsulfonat $KFSO_3$, dem für derartige Versuche am meisten geeigneten Salz der Fluorsulfonsäure, gemengt, der trockenen Destillation unterworfen. Der einfachste chemische Ausdruck für die bei dieser Destillation erwartete Umsetzung und Bildung des Säurefluorids wäre:

$$RCOOM + MFSO_3 = RCOF + M_2SO_4.$$

Allein die Reaktion verläuft nur zum geringeren Teil nach obiger Gleichung. Starke Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid und die bei jeder Destillation beobachtete Bildung des Anhydrids der betreffenden organischen Säure lassen erkennen, daß auch Umsetzungen in anderer Richtung stattfinden.

Wesentlich für die Erzielung einer leidlichen Ausbeute ist sorgfältigste Vermeidung des Hinzutritts von Feuchtigkeit und möglichst rasche Destillation, während ein Überschuß von Kaliumfluorsulfonat, bzw. bei den späteren Versuchen von Fluorsulfonsäure, nach meinen Beobachtungen keinen Einfluß auf die Menge des entstehenden Fluorids hat.

Die verhältnismäßig besten Resultate wurden bei Anwendung fettaromatischer Säuren erhalten. So habe ich das Hydrozimtsäurefluorid $C_6H_5.CH_2.CH_2.COF$ und sein nächstniederes Homologes, das Phenylessigsäurefluorid $C_6H_5.CH_2.COF$, gewinnen können. Die Ausbeuten an reinem Produkt betrugen dabei etwa 20% der nach obiger Gleichung möglichen Mengen. Diese beiden, bisher noch nicht bekannten Fluoride zeigten die erwarteten Eigenschaften. Es sind hochsiedende, unangenehm riechende Öle, die am besten durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt werden. Der Siedepunkt des Hydrozimtsäurefluorids liegt unter 17 mm Druck bei 96°, der des Phenylessigsäurefluorids unter demselben Druck bei 88—89°; die Siedepunkte der entsprechenden Säurechloride liegen bei 117°—119° (13 mm)[13]), bzw.

[13]) (Hughes), Berichte der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 25, S. 747

bei 102,5° (17 mm)[14]). Die Reaktionen der genannten beiden Fluoride sind die gewöhnlichen der Säurehalogenide; so liefert das Hydrozimtsäurefluorid mit Ammoniak das gut kristallisierende Amid. Von Wasser werden diese Fluoride nur langsam zersetzt.

Bei der der Hydrozimtsäure entsprechenden ungesättigten Säure, der Zimtsäure, zeitigten, wohl infolge des ungesättigten Charakters derselben, alle zur Gewinnung des Fluorids analog angesetzten Versuche keine befriedigenden Resultate. Obwohl ich die Bedingungen der Destillationen nach Möglichkeit variierte, gelang es nicht, ein analysenreines Produkt aus dem Destillat herauszuholen. Dieses letztere war eine gelbliche Flüssigkeit, die erhebliche Mengen Zimtsäure enthielt. Da es nicht möglich war, durch direkte fraktionierte Destillation das Fluorid von der Zimtsäure zu trennen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Man löste das Rohprodukt in Äther, entfernte die Zimtsäure aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung und verdampfte dann nach dem Trocknen über Natriumsulfat die ätherische Flüssigkeit. Es hinterblieb ein Öl, das bei 24 mm Druck zwischen 60° und 120° überging und seinen Eigenschaften nach jedenfalls erhebliche Mengen des gesuchten Zimtsäurefluorids enthielt. Wie aber aus dem nicht konstanten Siedepunkt hervorging, lag offenbar eine reine Verbindung nicht vor.

Ich versuchte ferner, nach obigem Darstellungsverfahren die Fluoride der einfachsten Fettsäuren zu erhalten, jedoch ohne befriedigende Ergebnisse hinsichtlich der Ausbeute. Durch Destillation eines Gemisches von Kaliumfluorsulfonat (1½ Mol.-Gew.) und Natriumacetat bzw. Natriumpropionat (1 Mol.-Gew.) konnte ich zwar sowohl das Acetylfluorid, wie das Propionylfluorid gewinnen und dieselben auch identifizieren, aber die Ausbeuten überstiegen im günstigsten Falle nicht 5% der Mengen, die aus den Gleichungen:

$$2\ CH_3COONa + 2\ KFSO_3 = 2\ CH_3COF + K_2SO_4 + Na_2SO_4$$

bzw.: $2\ C_2H_5COONa + 2\ KFSO_3 = 2\ C_2H_5COF + K_2SO_4 + Na_2SO_4$

berechnet wurden.

Deshalb wurde erwogen, zur Darstellung der Fluoride die freien Säuren zu verwenden, also ein Gemisch von Fluorsulfonsäure und der entsprechenden Fettsäure zu destillieren. Dem stand entgegen, daß Baumstark[15]) bei dem analogen Versuch, nämlich durch Destillation von Chlorsulfonsäure

[14]) (Anschütz und Berns), Berichte der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 20, S. 1389.

[15]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 140, S. 75.

und Essigsäure das Chlorid dieser Säure zu gewinnen, nur ein negatives Resultat zu verzeichnen hatte. Ich wiederholte nun den Versuch von Baumstark, und konnte im Gegensatz zu ihm feststellen, daß bei der Destillation von Chlorsulfonsäure und Essigsäure Acetylchlorid in leidlicher Ausbeute entsteht.

Damit erschien jetzt die Möglichkeit gegeben, auch Säurefluoride auf dem entsprechenden Wege darzustellen.

In der Tat erhielt ich denn auch aus Fluorsulfonsäure und Essigsäure, bzw. Propionsäure Acetylfluorid und Propionylfluorid. Diese beiden Verbindungen waren, wie erwähnt, bereits früher von Meslans[16], Meslans und Girardet[17] und Colson[18] nach anderen Methoden dargestellt worden. Ich fand bei den nach dem neuen Verfahren gewonnenen Fluoriden dieselben Eigenschaften, namentlich auch hinsichtlich der Siedepunkte, wie sie von den genannten Chemikern angegeben worden waren. Was die Ausbeuten anbetrifft, so waren sie wesentlich besser und betrugen etwa das Zehnfache der Mengen, die durch die zuerst angewendete Destillation des Gemisches der Salze zu erhalten waren.

Immerhin wurde auch bei Anwendung der freien Säuren stets Säureanhydrid und Fluorwasserstoffgas gebildet, so daß der Reaktionsverlauf vielleicht durch die Gleichung wiedergegeben werden könnte:

$$3\,RCOOH + 2\,HFSO_3 = RCOF + (RCO)_2O + 2\,H_2SO_4 + HF.$$

Diese Methode, Säurefluoride durch Destillation von freier Fluorsulfonsäure und Fettsäure darzustellen, konnte ich dann weiter benutzen, um einige bisher noch nicht bekannte Fluoride der aliphatischen Reihe zu gewinnen, nämlich das Chloracetylfluorid CH_2ClCOF und das Dichloracetylfluorid $CHCl_2COF$. Es war möglich, diese beiden Fluoride in leidlicher Ausbeute in analysenreinem Zustande zu erhalten; dagegen scheiterten die Versuche, auf entsprechendem Wege das Trichloracetylfluorid darzustellen.

Wie ich erwähnen möchte, wurden sämtliche Destillationen in Metallgefäßen, teils in Kupfer-, teils in Platinkolben, vorgenommen.

---

[16]) Annales de Chimie (7), Bd. 1, S. 405; Bulletin de la Société Chimique Bd. 7, S. 457 u. 459. Comptes Rendues Bd. 114, S. 1020—1023.

[17]) Bulletin de la Société Chimique Bd. 15, S. 877. Comptes Rendues Bd. 122, S. 239.

[18]) Bulletin de la Société Chimique Bd. 17, S. 59; Annales de Chimie (7), Bd. 12, S. 255.

Experimenteller Teil.

Das Ausgangsmaterial für die im folgenden beschriebenen Versuche war das von W. Traube[19]) charakterisierte und nach dessen Angaben dargestellte Kaliumfluorsulfonat $KFSO_3$. Für die weitere Verarbeitung kam es darauf an, das Salz in größeren Mengen möglichst wasserfrei zu erhalten. Zu dem Zweck wurde es in einem Rundkolben, unter genügender Sicherung gegen Zutritt von Luftfeuchtigkeit mittels eines langen vorgeschalteten Chlorcalciumrohres, drei bis vier Stunden im Vakuum mit Hilfe eines Ölbades auf 130°—140° erwärmt. Während sich das nur lufttrockene Salz im Laufe mehrerer Tage partiell zersetzt, hält sich das auf diese Weise getrocknete Kaliumfluorsulfonat weitaus besser.

Hydrozimtsäurefluorid.

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2COF$.

Das Natriumsalz der Hydrozimtsäure wurde in einer Porzellanschale über freier Flamme vorsichtig geschmolzen, nachdem es im Exsiccator erkaltet war, fein gepulvert, mit Kaliumfluorsulfonat im Verhältnis von 1 : 1½ Mol.-Gew. gut vermischt und das Gemenge noch einmal drei Stunden im Vakuum bei 100° in dem oben beschriebenen Apparat getrocknet. Die staubartige Masse wurde darauf aus einer oben mit Asbeststopfen verschlossenen Kupferretorte möglichst rasch destilliert. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug ca. 50% der Theorie, bezogen auf das angewandte Hydrozimtsäuresalz. Das Destillat, eine durch Kupferverbindungen blaugrün gefärbte und durch Spuren von Feuchtigkeit allmählich unter Bildung von Hydrozimtsäure zu einer halbfesten Masse erstarrende Flüssigkeit, wurde sofort durch wiederholte fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Diese Reinigung konnte in möglichst trocknen Glasgefäßen vorgenommen werden.

Das reine Hydrozimtsäurefluorid siedet bei 96° (17 mm). Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit mit stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. In ganz reinem Zustande ist

[19]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 46, 3, S. 2525.

es gegen Wasser verhältnismäßig beständig und greift auch Glas nicht an, so daß es zur Analyse in Kugelkapillaren aus Glas abgewogen werden konnte.

I. 0,1615 g Substanz lieferten 0,4187 g CO_2 und 0,0871 g H_2O
II. 0,7126 g „ „ 0,1811 g CaF_2

berechnet für C_9H_9OF:	gefunden:
C 71,05 %	70,71 %
H 5,92	6,04
F 12,50	12,37

Die Fluorbestimmung wurde hier und bei den später angeführten Analysen derart ausgeführt, daß eine Kugelkapillare mit abgewogener Substanz in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Deckel getan wurde. Nach Verschluß des Gefäßes, in welchem sich überschüssige verdünnte Natronlauge befand, wurde das Kügelchen durch Schütteln zertrümmert. Nach mehrstündigem Stehen wurde dann von dem gebildeten hydrozimtsauren Natrium abfiltriert und im Filtrat das Fluor in der üblichen Weise als Calciumfluorid bestimmt.

Zur näheren Charakterisierung wurde das Hydrozimtsäurefluorid durch vorsichtiges Hinzufügen von wässerigem Ammoniak unter guter Kühlung in das Amid verwandelt; dasselbe schied sich dabei als weiße Kristallmasse ab, die, aus Wasser umkristallisiert, den von Hofmann[20]) angegebenen Schmelzpunkt 105° zeigte.

Bei einer Stickstoffbestimmung ergaben 0,1213 g Substanz 11,31 ccm Stickstoff bei 15° und 760 mm.

berechnet für $C_9H_{11}ON$:	gefunden:
N 10,75 %	N 11,05 %

Phenylessigsäurefluorid.

$C_6H_5 . CH_2 . COF$.

Das Fluorid der Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2 . COF$ wurde aus phenylessigsaurem Natrium und Kaliumfluorsulfonat dargestellt. Auch dieses Natriumsalz ließ sich, ohne Zersetzung zu erleiden, durch vorsichtiges Umschmelzen über freier Flamme trocknen, wie eine zur Kontrolle ausgeführte Natriumbestimmung des so behandelten Salzes ergab.

0,4858 g Substanz lieferten 0,2180 g Na_2SO_4

berechnet für $C_8H_7O_2Na$:	gefunden:
Na 14,55 %	Na 14,53 %

[20]) Berichte der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 18, S. 2740.

Das Gemisch der ebenfalls im Verhältnis 1:1½ Mol.-Gew. angewandten obigen beiden Salze wurde vor der Destillation nochmals bei 120°—130° im Vakuum getrocknet. Im übrigen waren die Operationen dieselben wie bei der Darstellung des Hydrozimtsäurefluorids. Das Rohprodukt ist eine braune Flüssigkeit, die, um sie vor Zersetzung zu bewahren, möglichst gleich nach der Gewinnung destilliert werden muß. In reinem Zustand hält sich das Phenylessigsäurefluorid unter gänzlichem Feuchtigkeitsabschluß in Glasgefäßen längere Zeit unverändert. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die widerlich, aber nicht so stechend wie das Hydrozimtsäurefluorid riecht, und bei 88° bis 89° unter einem Druck von 17 mm siedet.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 70% vom Gewicht der theoretisch möglichen Menge, bezogen auf das angewendete Natriumsalz; an reinem Produkt wurden schließlich 20% der Theorie erhalten!

Analyse:

I. 0,0752 g Substanz gaben 0,1924 g CO_2 und 0,0363 g H_2O
II. 0,4685 g „ „ 0,1272 g CaF_2

berechnet für C_8H_7OF:	gefunden:
C 69,56 %	69,78 %
H 5,07	5,40
F 13,77	13,20

Acetylfluorid.

$CH_3 . COF$.

Versuche, das Acetylfluorid nach der bei den oben beschriebenen Fluoriden angewandten Methode durch Destillation von Natriumacetat mit Kaliumfluorsulfonat darzustellen, zeitigten, wie in der Einleitung erwähnt, nur unbefriedigende Ergebnisse, indem sich dabei in der Hauptsache Essigsäureanhydrid bildete. Deshalb wurde, wie bereits ebenfalls erwähnt ist, versucht, an Stelle der Salze die freien Säuren, also Eisessig und Fluorsulfonsäure zu benutzen. Die hierzu nötige Fluorsulfonsäure wurde nach dem von W. Traube[21]) angegebenen Verfahren dargestellt.

Zu 9 g (1 Mol.-Gew.) mehrmals ausgefrorenem, in einem ganz trockenen Destillationskölbchen aus Platin befindlichen Eisessig ließ man 15 g (1 Mol.-Gew.) Fluorsulfonsäure unter guter Kühlung schnell hinzutropfen. Die für die Destillation

[21]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. Bd. 46, 3, S. 2525.

benutzte Apparatur bestand aus dem genannten Platinkolben von der Form der gewöhnlichen Destillierkolben, mit welchem mittels eines Vorstoßes ein kleineres U-rohr aus Glas verbunden war. Dieses wurde während des Versuchs auf Zimmertemperatur gehalten, um das immer entstehende Essigsäureanhydrid aufzunehmen. An das erste U-rohr schloß sich ein zweites, weiteres, in eine Kältemischung von Calciumchlorid und Eis eintauchendes, in dem sich das gebildete bei Zimmertemperatur gasförmige Fluorid kondensieren sollte. Der Apparat wurde vor dem Versuch durch Hindurchsaugen von trockner heißer Luft möglichst von allen Feuchtigkeitsspuren befreit und darauf die Ausgänge mit Chlorcalciumröhren sorgfältig gegen Zutritt von Feuchtigkeit gesichert.

Man destillierte, nachdem das Säuregemisch eingefüllt war, indem man mit freier Flamme rasch erhitzte, bis das in den Destillierkolben tauchende Thermometer 150° zeigte, dann war gewöhnlich die Reaktion beendet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 55% der nach der Theorie möglichen Menge an Fluorid. Das Destillat, eine farblose Flüssigkeit, wurde darauf wiederholt aus dem Platindestillierkolben fraktioniert, wodurch die Ausbeute noch um etwa 10% verringert wurde. Das bei 20,5° Übergehende war, wie die Analyse zeigte, reines Acetylfluorid [22]).

Analyse:

I. 0,1623 g Substanz lieferten 0,2285 g CO_2 und 0.0725 g H_2O
II. 0,1670 g „ „ 0,1038 g CaF_2

berechnet für C_2H_3OF:	gefunden:
C 38,71 %	38,40 %
H 4,84	5,00
F 30,65	30.24

Die Zersetzung des Fluorids mit Wasser, in dem es untersinkt, erfolgt nicht momentan und offenbar erheblich langsamer als diejenige des Acetylchlorids; mit dem zwanzigfachen Volumen Wasser versetzt, verschwindet der Geruch des Fluorids erst nach einigen Stunden. Schneller setzt es sich mit Alkohol zu Essigester um.

Zu 1 ccm Fluorid wurde etwa 1 ccm Anilin gegeben; unter starker Erwärmung erstarrte die Flüssigkeit sofort unter Bildung von Acetanilid, das nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 115,0° zeigte.

---

[22]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. Bd. 25, 3, S. 503.

Propionylfluorid.

$C_2H_5 . COF$.

Das Fluorid der Propionsäure wurde in analoger Weise wie das vorige dargestellt.

15 g (1 Mol.-Gew.) der durch mehrfache Destillation gereinigten Propionsäure wurden mit 20 g (1 Mol.-Gew.) Fluorsulfonsäure in dem oben beim Acetylfluorid beschriebenen Apparat verarbeitet. Das erste U-rohr wurde bei dem Versuche in einem Wasserbad auf einer Temperatur von ca. 60° gehalten. Es konnte sich darin Propionsäure und Propionsäureanhydrid kondensieren, während das Fluorid in seiner Hauptmenge dasselbe gasförmig passierte und sich in dem zweiten, in einer gewöhnlichen Kältemischung befindlichen U-rohr ansammelte. Das Gewicht dieses Rohprodukts entsprach etwa 45% der theoretisch möglichen Menge; nach wiederholter fraktionierter Destillation zeigte die Substanz den konstanten Siedepunkt 44° und wurde durch die Analyse als Propionylfluorid identifiziert.

Analyse:

I. 0,1594 g Substanz ergaben 0,2776 g CO_2 und 0,0943 g H_2O
II. 0,2812 g „ „ 0,1432 g CaF_2

berechnet für C_3H_5OF:	gefunden:
C 47,34 %	47,50 %
H 6,58	6,62
F 25,00	24,78

Das Fluorid ist gegen Wasser noch etwas beständiger als Acetylfluorid; die bei der Hinzufügung der zwanzigfachen Wassermenge sich bildenden Öltröpfchen sinken zu Boden und halten sich als solche ungefähr eine Stunde, der Geruch des Propionylfluorids, der noch stechender ist als der des Acetylderivates, war noch etwa zwölf Stunden bemerkbar.

Chloressigsäurefluorid.

$CH_2Cl . COF$.

Die Darstellungsweise dieses und des folgenden Fluorides entspricht im Prinzip der der vorhergehenden. Die Chloressigsäure wurde durch Erhitzen auf ihren Siedepunkt gereinigt und getrocknet. Zu der, nach dem Erkalten im Exsiccator gepulverten Substanz wurde in den Platindestillierkolben unter Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser die Fluorsulfonsäure

hinzugegeben und dann der Kolben mit freier Flamme erhitzt, solange sich noch Flüssigkeit im zweiten U-rohr verdichtete. Das erste U-rohr befand sich im Wasserbad von ca. 50°, das zweite in einer gewöhnlichen Kältemischung. Die Mengen der angewandten Substanzen standen im Verhältnis der Molekulargewichte.

Das Chloracetylfluorid ist eine wasserhelle, bei 74° siedende Flüssigkeit; es riecht nicht so scharf und reizt anscheinend etwas weniger zu Tränen als das Acetylfluorid und verhält sich gegen Wasser und Alkohol ähnlich wie dieses.

Die Ausbeute an reinem Fluorid betrug 15% der nach der Theorie berechneten Menge.

Analyse:

I. 0,1789 g Substanz gaben 0,1651 g CO_2 und 0,0369 g H_2O
II. 1,3441 g „ „ 0,5403 g CaF_2
III. 0,4011 g „ „ 0,5876 g AgCl

berechnet für C_2H_2ClOF:	gefunden:
C 25,00 %	25,17 %
H 2,07	2,31
Cl 36,46	36,24
F 19,79	19,56

Mit Hilfe von absolutem Alkohol wurde aus dem Fluorid der Äthylester der Chloressigsäure gewonnen, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Calciumchlorid den in der Literatur dafür angegebenen Siedepunkt 143,5° zeigte [23]).

Dichloressigsäurefluorid.

$CHCl_2COF$.

Die für die Gewinnung des Dichloracetylfluorids verwendete Dichloressigsäure wurde ebenfalls durch Destillation gereinigt und getrocknet. Beim darauffolgenden Destillieren eines Gemisches von Dichloressigsäure und Fluorsulfonsäure im Verhältnis 1 : 1 Mol.-Gew. entstand ein Rohprodukt, aus dem etwa 10 % der theoretisch möglichen Menge an reinem Dichloressigsäurefluorid erhalten wurden. Die reine Verbindung siedet bei 71° –72° und ist eine farblose, zersetzliche, an der Luft stark rauchende und unangenehm riechende Flüssigkeit. Die Analyse bot erhebliche Schwierigkeiten, da beim geringsten Temperaturwechsel die Kugelkapillaren, in denen sich die zu

[23]) Wilm, Liebigs Annalen der Chemie Bd. 102. S. 109.

analysierende Substanz befand, gesprengt wurden. Infolgedessen mußte davon Abstand genommen werden, die Halogenbestimmungen auszuführen.

Analyse:

0,5186 g Substanz ergaben 0,3406 g CO_2 und 0,0347 g H_2O

berechnet für C_2HCl_2OF:	gefunden:
C 18,46 %	17,91 %
H 0,79	0,75

Versuche zur Darstellung von Trichloressigsäurefluorid.

CCl_3COF.

Die für die Versuche nötige Trichloressigsäure wurde im Luftbad bei 100° getrocknet. Auf 1 Mol der gepulverten Substanz wurde 1 Mol Fluorsulfonsäure angewendet, die unter Umschütteln zu der Trichloressigsäure hinzugefügt wurde. Bei einem Vorversuch in dem für die bisher beschriebenen Fluoride benutzten Apparat ergab sich, daß sich in dem ersten, auf einer Temperatur von 100° gehaltenen und für die Anhydridkondensation bestimmten U-rohr keinerlei Flüssigkeit verdichtete. Deshalb wurde bei der späteren Destillation dieses U-rohr fortgelassen und an den Destillierkolben nur ein Platinkühlrohr angeschlossen, und das Destillat im Platingefäß aufgefangen; es wurde ebenfalls mit freier Flamme rasch erhitzt. Das Destillat, eine farblose, erstickend riechende und die Atmungsorgane angreifende Flüssigkeit, ergab bei der Fraktionierung ein zwischen 110°—112° siedendes Produkt und ein zweites, zwischen 152°—176° übergehendes. Die Fraktion 110°—112° verhielt sich ganz ähnlich wie die bisher beschriebenen Chloracetylfluoride; sie war eine schwere, an der Luft stark rauchende, unangenehm riechende Flüssigkeit. Beim Hinzufügen von Wasser sank sie zu Boden und erstarrte allmählich unter Bildung von Kristallen der Trichloressigsäure.

Eine vollständige Reinigung der Substanz konnte indessen nicht erreicht werden, auch nach mehrmaligem Destillieren zeigte sie immer noch einen Gehalt an Schwefelverbindungen.

Die zweite von 152°—176° siedende Fraktion wurde in der Hauptsache als Fluorsulfonsäure identifiziert.

Darstellung von Acetylchlorid durch Destillation von Eisessig und Chlorsulfonsäure.

Der Apparat, der zur Darstellung von Acetylchlorid durch Destillation eines Gemisches von Eisessig und Chlorsulfon-

säure diente, war im Prinzip derselbe wie der für die Darstellung der Fluoride der Fettsäuren beschriebene, nur daß natürlich der Destillationskolben nicht aus Platin zu bestehen brauchte. Das erste, zur Aufnahme des überdestillierenden Essigsäureanhydrids und Eisessigs dienende U-rohr wurde auf einer Temperatur von 80° - 100° gehalten, das zweite befand sich in einer Kältemischung.

Zu 12 g (1 Mol) mehrfach ausgefrorenem Eisessig wurden unter Kühlung schnell 23 g (1 Mol) Chlorsulfonsäure gegeben und darauf mit freier Flamme erhitzt. Unter starker Chlorwasserstoffgasentwicklung kondensierten sich im zweiten U-rohr etwa 3,5 g Rohprodukt. Bessere Ausbeuten, nämlich etwa 25% der Theorie, bezogen auf den verwendeten Eisessig, wurden erzielt, wenn das zu destillierende Gemisch der beiden Säuren im Verhältnis von 3 Mol Eisessig zu 2 Mol Chlorsulfonsäure zusammengestellt war.

Das so gewonnene Acetylchlorid hatte den Siedepunkt 51° und wurde durch seine Umsetzungen in Essigester und Acetanilid als solches charakterisiert.

II.

Über einige Derivate des 2-Phenylpurins.

Einleitung.

Bei den Synthesen des Purins und seiner Abkömmlinge, sowie bei der Aufklärung ihrer Konstitution haben die Alkylderivate eine wichtige Rolle gespielt, und unter ihnen besonders die Methylverbindungen. Von den letzteren sind infolgedessen schon eine ganze Anzahl dargestellt und charakterisiert worden.

Durch die Veröffentlichungen von Drygin[1]), Hill und Mabery[2]), Robiquet, Pelletier und Caventou[3]), Strecker[4]), Stenhouse und Rochleder[5]), Woskresensky[6]), Kossel[7]), Thudichum[8]), Salomon[9]), Gottlieb und Bondzinsky[10]), Krüger[11]) und in der Hauptsache durch die von E. Fischer[12]) sind die Mono-, Di- und Trimethylverbindungen in ihren isomeren Formen und deren verschiedenartigste Derivate bekannt geworden; dem letztgenannten Forscher ist es auch gelungen, die Methylierung zu Ende zu führen, d. h. ein Tetramethyltrioxypurin darzustellen[13]).

Gemeinsam ist diesen Methylverbindungen, daß die Substitution der Alkylgruppe am Stickstoff stattgefunden hat.

Alkylderivate, die am Kohlenstoff substituiert sind, und zwar an Stelle 8 des Purinringes, lassen sich nach An-

---

[1]) Jahresbericht f. Chemie 1864, S. 629.

[2]) Amer. Chem. Journal Bd. 2, S. 305; und Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 9, S. 370.

[3]) Berzelius, Jahresberichte Bd. 4, S. 180 und Bd. 4, S. 2269.

[4]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 118, S. 173.

[5]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 71, S. 1.

[6]) Liebigs Annalen der Chemie Bd. 41, S. 125.

[7]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 21, S. 2164; und Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. 13, S. 298.

[8]) Zeitschrift f. physiol. Chem. Bd. 11, S. 415.

[9]) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. 21, S. 169 und Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 18, S. 3407 u. Bd. 16, S. 195.

[10]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 28, S. 1113.

[11]) Zeitschrift f. physiol. Chemie Bd. 18, S. 436.

[12]) Untersuchungen in der Puringruppe 1892—1906. Berlin, bei Springer.

[13]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 30, S. 3009.

gaben der Firma C. F. Boehringer & Söhne[14]) bequem darstellen durch Erhitzen von Harnsäure mit aliphatischen Säureanhydriden; es wurden auf diese Weise 8-Methyl und 8-Äthylxanthin erhalten.

Weit geringer als die Zahl der bekannt gewordenen Methylderivate des Purins ist die derjenigen Purinverbindungen, welche eine andere Alkylgruppe als Methyl enthalten. Besonders gering sind unsere Kenntnisse der Arylpurine.

An erster Stelle sind hier die 9-Phenylpurine zu nennen, z. B. die 9-Phenylharnsäure, die von E. Fischer und W. v. Loeben[15]) auf dem Wege über die 9-Phenylpseudoharnsäure aus Uramil und Phenylcyanat dargestellt wurde. Die genannten Forscher[16]) führten dann die 9-Phenylharnsäure auf folgendem Wege in das 9-Phenylpurin über: Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid wurde sie in das 9-Phenyloxydichlorpurin und dieses durch weiteres Einwirken von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in das 9-Phenyltrichlorpurin verwandelt. Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser resultierte ein 9-Phenylmonochlorpurin, welches durch Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure in die entsprechende Jodverbindung übergeführt wurde. Bei erneuter Reduktion mit Zinkstaub in wässeriger Lösung ergab die letztere dann das 9-Phenylpurin.

Ein weiterer Abkömmling der 9-Phenylpurine ist die von C. F. Boehringer & Söhne[17]) dargestellte 9-Phenylthioharnsäure.

Abkömmlinge des 2-Phenylpurins sind von W. Traube und L. Herrmann[18]) dargestellt worden. Nach dem Schema der von W. Traube[19]) veröffentlichten Methode der Guanidinsynthese wurde Benzamidin mit Cyanessigester kondensiert und so auf dem Wege über ein Oxypyrimidin das 2-Phenylhypoxanthin und schließlich das 2-Phenyladenin aufgebaut.

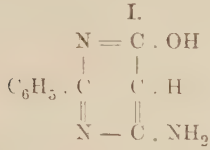
Im Gegensatz zu den 9-Phenylpurinen ist in diesen 2-Phenylverbindungen die aromatische Gruppe am Kohlenstoffatom gebunden.

Im folgenden sollen einige Versuche mitgeteilt werden, die ich, angeregt von Herrn Professor W. Traube, unternommen habe, um einige neuere Derivate des 2-Phenylpurins zu gewinnen.

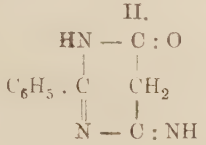
[14]) Chemisches Centralblatt 1901, Bd. II, S. 71.
[15]) Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. Bd. 33, S. 2278.
[16]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 33, S. 1701.
[17]) D. R. P. 120437; und Centralblatt 1901, Bd. I, S. 1219.
[18]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 37, 2, S. 2267.
[19]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 33, S. 1371.

Bei der Kondensation von wasserfreiem Benzamidin mit Natriumcyanessigester entsteht nach W. Traube und L. Herrmann[20]) unter Alkoholabspaltung und Ringschließung ein 2-Phenyl-4-amino-6-oxypyrimidin, für welches zwei tautomere Formen denkbar sind:

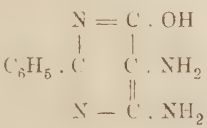
I.



II.

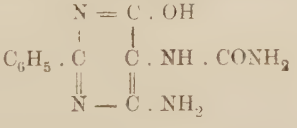


Auf dieses Pyrimidin wirkt salpetrige Säure unter Bildung eines Isonitrosokörpers ein, der seinerseits durch Reduktion mit gelbem Ammoniumsulfid ein 2-Phenyl-4,5-diamino-6-oxypyrimidin ergibt:



Charakteristisch für diese Diaminobase ist die Fähigkeit, an einer der Aminogruppen die verschiedenartigsten Körper zu binden.

Nachdem schon Herrmann eine Anzahl derartiger Derivate in seiner Dissertation[21]) beschrieben hatte, habe ich jetzt einige neue dargestellt. So erhielt ich durch Einwirkung von Cyansäure in glatter Reaktion einen Harnstoff, das 2-Phenyl-4-amino-5-carbamido-6-oxypyrimidin:



Ich habe nun verschiedene Versuche angestellt, die Traubesche Methode der Harnsäuresynthese[22]) auch auf

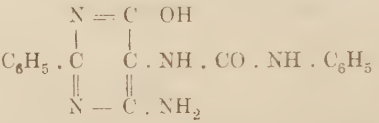
[20]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 37, 2, S. 2267

[21]) L. Herrmann, Eine Synthese des 2-Phenylhypoxanthins, Berlin 1903.

[22]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 33, S. 3038

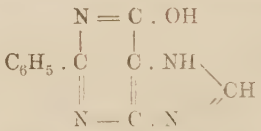
dieses neue Carbamid zu übertragen und durch Erhitzen auf 180° unter Ammoniakabspaltung zu einem 2-Phenyl-6,8-dioxypurin zu gelangen, hatte aber damit keinen Erfolg. Mit der Ammoniakabspaltung ging stets eine weitere Zersetzung Hand in Hand.

Ein weiteres, von mir dargestelltes Derivat des 2-Phenyl-4,5-amino-6-oxypyrimidins ist das Additionsprodukt mit Phenylisocyanat, ein Phenylharnstoff von der Formel:



Es entsteht schon in der Kälte, wenn man das Phenylisocyanat zu einer Lösung der Diaminobase hinzufügt.

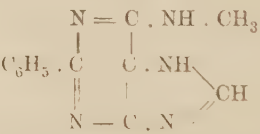
W. Traube und L. Herrmann[23]) gelangten von dem oben erwähnten 4,5-Diamino-6-oxypyrimidin durch Kondensation mit Ameisensäure weiter zu dem 2-Phenylhypoxanthin



und stellten aus diesem durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid das 2-Phenyl-6-Chlorpurin dar.

Durch Einwirkung von NH_3[24]) entstand aus diesem letzteren das 2-Phenyladenin.

Wie ich fand, reagiert das 2-Phenyl-6-Chlorpurin auch mit anderen Basen. So erhielt ich beim Erhitzen der Chlorverbindung mit Methylamin ein 2-Phenyl-6-Methyladenin.

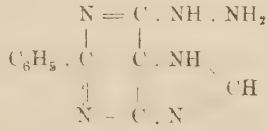


bzw. bei der Anwendung von Äthylamin das entsprechende Homologe.

Die entstehenden Verbindungen sind Basen, die mit Mineralsäuren gut kristallisierende Salze bilden. Salze der Essigsäure scheinen nicht zu existieren.

[23]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 37, 2, S. 2267 ff.
[24]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 37, 2, S. 2267 ff

In derselben Weise wie die Alkylamine, d. h. unter Verdrängung des Chloratoms, wirkt Hydrazinhydrat auf das 2-Phenyl-6-Chlorpurin ein. Die entstehende Base entspricht der Formel:



Wie zu erwarten war, besitzt die Verbindung basische Eigenschaften, und bildet mit Mineralsäuren gut kristallisierende Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

Aus dem 9-Phenylmonochlorpurin konnten, wie oben schon erwähnt wurde, E. Fischer und W. v. Loeben[25]) das 9-Phenylpurin gewinnen. Es lag nahe, zu versuchen, auf dem entsprechenden Wege auch das 2-Phenyl-6-Chlorpurin in das 2-Phenylpurin überzuführen. Der Austausch des Chloratoms gegen Jod ging auch, wie ich fand, glatt vonstatten. Die Reduktion zum 2-Phenylpurin, die wegen der Schwerlöslichkeit des Jodderivates in Wasser in wässerigem Alkohol mit entsprechend verlängerter Einwirkungsdauer des Zinkstaubs vorgenommen wurde, gelang dagegen nicht.

In der vom Zinkstaub abfiltrierten Lösung war nach dem Eindampfen im Vakuum nur eine Substanz enthalten, die noch starke Jodreaktion zeigte und wegen zu minimaler Ausbeute nicht weiter untersucht werden konnte. Durch Aufarbeiten des abgesaugten Zinkstaubes in der Weise, wie es E. Fischer[26]) bei der Gewinnung des Purins angegeben hat, habe ich mich dann noch überzeugt, daß das 2-Phenylpurin darin — etwa als unlösliche Zinkverbindung — auch nicht enthalten war. Auch Versuche, die Reduktion des Jodpurins zum 2-Phenylpurin mit Magnesiumpulver in wässerig-alkoholischer oder in Ammoniumsulfatlösung auszuführen, hatten keinen verwertbaren Erfolg.

Nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag es, zu untersuchen, ob und inwieweit dieses negative Ergebnis, ebenso wie das Versagen der Traubeschen Methode der Ringschließung bei dem 2-Phenyl-4-amino-5-carbamido-6-oxypyrimidin davon abhängt, daß die Phenylgruppe hier im Alloxankern, und zwar an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.

---

[25]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 33, S. 2278.
[26]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 31, S. 2550 ff

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-4-amino-5-carbamido-6-oxypyrimidin.

$C_6H_5 . C_4N_3H_3O . NH . CO . NH_2$.

Das nach W. Traube und L. Herrmann[27]) dargestellte Hydrochlorid des 2-Phenyl-4,5-amino-6-oxypyrimidins wurde in heißem Wasser gelöst und dazu in der Hitze eine wässerige Lösung von Kaliumcyanat langsam unter Umschütteln hinzugegeben (auf 1 Mol.-Gew. Hydrochlorat wurden 1½ Mol.-Gew. Kaliumcyanat angewendet), dann wurde noch ca. fünf Minuten zur Vervollständigung der Reaktion gekocht. Der sich dabei kristallinisch abscheidende gelblich gefärbte Harnstoff wurde abgesaugt und unter Zusatz von Tierkohle aus möglichst wenig heißem Wasser mehrmals umkristallisiert. Man erhält den Körper dann in farblosen feinen, meist zu Sternen geordneten Nadeln. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. Die Analyse der lufttrockenen Substanz lieferte folgende Zahlen, aus denen sich ergibt, daß die Substanz mit einem Molekül Kristallwasser kristallisiert.

I. 0,0462 g Substanz lieferten 0,0851 g CO_2 und 0,0218 g H_2O
II. 0,0465 g „ „ 10,5 ccm N (15°, 756 mm)

	berechnet:	gefunden:
	C 53,66 %	50,24 %
$C_{11}H_{11}N_5O_2$	H 4,87	5,29
	N 28,46	26,63

berechnet für 1 Molekül Kristallwasser:

C 50,00 %
H 5,30
N 26,52

Das Carbamid löst sich leicht in verdünnten Alkalien; aus der natronalkalischen Lösung wird es durch verdünnte Essigsäure in amorphen roten Flocken gefällt. Konzentriertere Säuren lösen den Harnstoff ebenfalls. In Alkohol ist er leicht, in Chloroform und Äther nicht löslich. Ammoniakalische Silber-

[27]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 37, 2, S. 2267

lösung wird langsam reduziert. Im Kapillarrohr erhitzt, bräunt sich die Substanz bei 255°, und war bis 312° nicht geschmolzen.

2-Phenyl-4,5-amino-6-oxypyrimidin und Phenylisocyanat.

$C_6H_5 . C_4N_3H_3O . NH . CO . NH . C_6H_5$.

1 g des 2-Phenyl-4,5-Diamino-6-oxypyrimidins wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in Wasser gelöst. Zu der gut gekühlten Lösung fügte man darauf unter Umschütteln 0,6 g Phenylisocyanat tropfenweise hinzu, bis der Geruch des Isocyanats eben bestehen blieb. Es entstand innerhalb weniger Sekunden ein flockiger, schwach-gelblicher Niederschlag, der abgesaugt und zur Entfernung etwa gebildeten Diphenylharnstoffs mit ca. 50 ccm heißem Alkohol ausgelaugt wurde. Die Ausbeute betrug 1,45 g. Zur Reinigung wurde der Körper am zweckmäßigsten aus ganz schwach alkalischer Lösung in der Hitze mit Essigsäure ausgefällt; dabei scheidet er sich in langen weißen Nadeln ab. Zur Analyse wurde die Substanz bei 130° im Vakuum getrocknet.

I. 0,1445 g Substanz ergaben 0,3352 g CO_2 und 0,0643 g H_2O
II. 0,1048 g „ „ 20,3 ccm N (24°, 761 mm, 33 % KOH)

	berechnet:	gefunden:
	C 63,55 %	63,26 %
$C_{17}H_{15}N_5O_2$	H 4,67	4,98
	N 21,80	21,88

In kaltem Wasser ist der Körper fast gar nicht, in heißem ein wenig löslich, und beinahe unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und in verdünnten Säuren. Alkalien und Eisessig lösen ihn spielend. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen schwach reduziert. Im Schmelzröhrchen beginnt bei 310° unter Braunfärbung die Zersetzung der Substanz.

2-Phenyl-6-Methyladenin.

$C_6H_5 . C_5N_4H_2 . NH . CH_3$

Aus dem 2-Phenyl-4,5-Diamino-6-oxypyrimidin wurde weiter nach den Angaben von W. Traube und L. Herrmann[28]) durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure das 2-Phenylhypoxanthin und aus diesem durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid das 2-Phenyl-6-Chlorpurin dargestellt.

[28]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. Bd. 37,2, S. 2267.

0,8 g des reinen Chlorproduktes wurden mit 12 g einer wässerigen, etwa 20 prozentigen Methylaminlösung in einem Bombenrohr unter ständiger Bewegung vier Stunden auf 130° bis 140° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich feine prismatische Nadeln gebildet, die mit eiskaltem Wasser leicht auf ein Filter gespült und gewaschen werden konnten. Ausbeute etwa 0,8 g. Zur Analyse wurde die Substanz, das 2-Phenyl-6-Methyladenin, aus Alkohol umkristallisiert. Mit geringerem Verluste gelingt aber die Reinigung durch Umfällen mit Essigsäure aus ziemlich stark alkalischer oder ammoniakalischer Lösung. Der Niederschlag besteht dann aus gedrungenen weißen Nadeln, die zu Kugeln geballt sind; bei der Kristallisation aus Alkohol erhält man etwas längere Nadeln. Die Substanz wurde lufttrocken analysiert und erwies sich als frei von Kristallwasser.

I. 0,0951 g Substanz ergaben 0,2240 g CO_2 und 0,0438 g H_2O
II. 0,0478 g „ „ 12,6 ccm N (15°, 763 mm, 33 % KOH)

	berechnet:	gefunden:
$C_{12}H_{11}N_5$	C 64,00 %	64,24 %
	H 5,00	5,17
	N 31,00	31,05

Das Methyladenin bildet mit starken Säuren gut kristallisierende Salze. Das Nitrat kommt in langen haarfeinen, das Hydrochlorid in kurzen Nadeln heraus. Mit Silbernitrat fällt eine aus kurzen Nädelchen bestehende Silberverbindung aus. Bei 308° zersetzt sich das 2-Phenyl-6-Methyladenin.

2-Phenyl-6-Äthyladenin.

$C_6H_5 . C_5N_4H_2 . NH . C_2H_5$

Die Darstellungsweise dieser Verbindung entspricht genau der des vorher beschriebenen Körpers. Das Rohprodukt erscheint im Bombenrohr in derben Spießen. Es läßt sich unter Zusatz von Tierkohle im Gegensatz zum Methylderivat aus Alkohol gut umkristallisieren.

Die Ausbeute an 2-Phenyl-6-Äthyladenin entspricht bei der angegebenen Darstellungsweise der theoretisch berechneten. Das Phenyl-Äthyladenin sublimiert bei 285°. Die Analyse wurde ebenfalls mit der auf Ton an der Luft getrockneten Substanz ausgeführt.

I. 0,1524 g Substanz ergaben 0,3649 g CO_2 und 0,0789 g H_2O
II. 0,1606 g „ „ 41,3 ccm N (23°, 764 mm, 33% KOH)

	berechnet:	gefunden:
$C_{13}H_{15}N_5$	C 65,27 %	65,30 %
	H 5,55	5,57
	N 29,27	29,30

2-Phenyl-6-aminoadenin.

$C_6H_5 . C_5N_4H_2 . NH . NH_2$

Zur Darstellung des 2-Phenyl-6-aminoadenins wurde das Chlorpurin mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge einer 30 prozentigen Hydrazinhydratlösung im Bombenrohr, in derselben Weise, wie es bei der Darstellung der Alkylaminderivate beschrieben wurde, vier Stunden auf 140°—150° erhitzt. Das in theoretischer Ausbeute entstandene graugelbe Reaktionsprodukt wurde an der Pumpe filtriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen und durch Umfällen mit Essigsäure aus schwach alkalischer Lösung gereinigt. Man erhielt dabei weiße sternförmige Kristallgebilde. Die Substanz wurde lufttrocken analysiert und zeigte sich wasserfrei.

I. 0,1584 g Substanz ergaben 0,3397 g CO_2 und 0,0656 g H_2O
II. 0,0940 g „ „ 31,1 ccm N (27°, 760 mm, 33% KOH)

	berechnet:	gefunden:
$C_{11}H_{10}N_6$	C 58,41 %	58,49 %
	H 4,42	4,62
	N 37,17	36,83

Das Hydrazinderivat löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Eisessig, schwer in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Mit der äquivalenten Menge einer Mineralsäure versetzt, bildet es das entsprechende im Überschuß der Säure lösliche Salz. Mit Silbernitrat gibt es eine kristallinische Fällung. Ammoniakalische Silbersolution und Fehlingsche Lösung werden schon in der Kälte schwach, beim Erwärmen stärker reduziert. Die alkalische Lösung der Base färbt sich an der Luft schnell rot. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schmilzt die Substanz bei 286° unter Braunfärbung.

2-Phenyl-6-Jodpurin.

$C_6H_5 . C_5N_4H_2J$

Das 2-Phenyl-6-Chlorpurin wurde fast genau nach der von E. Fischer und W. v. Loeben[29]) für die Überführung

[29]) Berichte d. Deutschen Chem. Ges. Bd. 33, S. 2278

des 9-Phenylchlorpurins in das Jodderivat gegebenen Vorschrift behandelt, d. h. mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge farbloser rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96), bei gewöhnlicher Temperatur 15 Stunden geschüttelt. Das weiße Chlorprodukt wandelte sich dabei in eine goldgelbe Kristallmasse um, deren Menge sich auf Zusatz von Wasser — das Sechsfache an Gewicht der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge — vermehrte unter Braunfärbung der Lösung. Beim Verreiben des festen Reaktionsproduktes mit wässeriger schwefliger Säure ging die goldgelbe Färbung momentan in eine weißliche über. Nach dem Erwärmen und Absaugen wurde das Jodderivat aus Alkohol umkristallisiert. Es erscheint in weißen, langen, verfilzten Nadeln. Bei 208° zersetzt es sich unter Entweichen von Joddämpfen. In Wasser ist das 2-Phenyl-6-Jodpurin ganz analog der 9-Phenylmonojodverbindung schwerer löslich als das entsprechende Chlorderivat. Die Ausbeute an reinem Jodpurin betrug etwa 70% der Theorie. Zur Analyse wurde der Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1335 g Substanz ergaben 0,2018 g CO_2 und 0,0255 g H_2O
II. 0,0860 g „ „ 13,00 ccm N (21°, 756 mm,
III. 0,1805 g „ „ 0,1321 g AgJ 33% KOH)

	berechnet:	gefunden:
$C_{11}H_7N_4J$	C 41,00 %	41,23 %
	H 2,17	2,14
	N 17,39	17,20
	J 39,44	39,56

Ich gestatte mir, an dieser Stelle Herrn Professor Dr. W. Traube meinen wärmsten Dank zu sagen für die wertvolle Hilfe, mit der er mich während der Ausführung meiner Arbeit in bereitwilligster Weise unterstützt hat.

Ebenso möge es mir erlaubt sein, Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Fischer für seine gütigen Anregungen und Ratschläge und das liebenswürdige Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat, hiermit aufrichtig zu danken.

Lebenslauf.

Ich, Anna Krahmer, bin geboren am 25. September 1893 in Schmolsin, Kreis Stolp in Pommern, als Tochter des Kgl. Forstmeisters Max Krahmer und seiner Frau Anna, geb. Lanz. Nach dem vorbereitenden Privatunterricht durch Hauslehrer habe ich von 1906—1912 das Mädchen-Realgymnasium der Chamissoschule zu Schöneberg-Berlin besucht und dort das Reifezeugnis erhalten. Nachdem ich mich von Michaelis 1912 ab erst ein Semester an der Universität Berlin, dann zwei Semester in Halle mit Mathematik und Naturwissenschaften beschäftigt hatte, ging ich Ostern 1914 endgültig zum Studium der Chemie über. Im Februar 1915 legte ich in Halle die anorganische und organische Verbandsprüfung ab. Meine Studien erlitten dann eine halbjährige Unterbrechung, während der ich als Hilfsschwester vom Roten Kreuz in der Etappe tätig war. Seit Michaelis 1915 habe ich dann im 1. Chemischen Institut der Universität Berlin gearbeitet, wo ich mit Vollendung der vorliegenden Arbeit im August 1917 mein Studium abschloß.

Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Abert, Bremer, Dessoir, Dorn, Fehr, E. Fischer, Haecker, Karsten, Kuntze, Lehmann-Filhès, Riehl, Schulze, Schultze-Galléra, Schwarz, Tubandt, Vorländer, Wangerin, Wichelhaus.